

無題

1/7/6

DIALOG(R)File 350:Derwent WPIX

(c) 2006 Thomson Derwent. All rts. reserv.

011758195

WPI Acc No: 1998-175105/199816

Polyoxymethylene composition - is compounded with a steric hindrance phenol-based antioxidant, and nitrogen-containing borate compound consisting of nitrogen-containing compound(s) e.g. a cyanamide-based compound

Patent Assignee: POLYPLASTICS KK (POPL )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 10036630	A	19980210	JP 96200114	A	19960730	199816 B

Priority Applications (No Type Date): JP 96200114 A 19960730

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 10036630	A		5 C08L-059/00	

Abstract (Basic): JP 10036630 A

Polyoxymethylene is compounded with: (a) a 0.01-5 wt. %-steric hindrance phenol-based antioxidant; and (b) 0.001-5 wt. % nitrogen-containing borate compound consisting of at least one nitrogen-containing compound selected from a cyanamide-based compound, a guanamine-based compound, an urea-based compound, a guanidine-based compound, an amide compound, and a hydrazide compound, and a boric acid compound.

USE - The polyoxymethylene composition yields a resin composition

ADVANTAGE - The polyoxymethylene composition has dramatically improved additive bleeding from a moulded part with heat stability afforded by the polyoxymethylene composition retained. A die used for the polyoxymethylene composition has less fouling after long-term continuous moulding. The resulting resin composition has superior mouldability.

Dwg. 0/0

Derwent Class: A25; A60; E19

International Patent Class (Main): C08L-059/00

International Patent Class (Additional): C08K-003/38; C08K-005/13; C08K-005/16

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-36630

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月10日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

識別記号

F I

C08L 59/00

LMM

C08L 59/00

LMM

C08K 3/38

C08K 3/38

5/13

5/13

5/16

5/16

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-200114

(22) 出願日 平成 8 年(1996) 7 月30日

(71) 出願人 390006323

ポリプラスチックス株式会社

大阪府大阪市中央区安土町 2 丁目 3 番13号

(72) 発明者 杉山 訓之

静岡県富士市森島344-7

(72) 発明者 穴田 幸雄

静岡県富士市宮島885-11

(74) 代理人 弁理士 古谷 馨 (外 3 名)

(54) 【発明の名称】 ポリオキシメチレン組成物

(57) 【要約】

【課題】 ポリオキシメチレンの熱安定性を保持したまま、成形体よりの添加剤しみ出しが著しく改善され、長時間の連続成形に対しても金型の汚れが少なく、成形加工性に優れた樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 ポリオキシメチレンに対して、(a) 立体障害性フェノール系酸化防止剤 0.01~5 重量%と、(b) 特定の窒素含有化合物-ホウ酸塩 0.001~5 重量%を配合する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリオキシメチレンに対して、(a) 立体障害性フェノール系酸化防止剤0.01～5重量%と、(b) シアナミド系化合物、グアナミン系化合物、尿素系化合物、グアニジン系化合物、アミド化合物、ヒドラジド化合物から選ばれた1種以上の窒素含有化合物とホウ酸化合物とからなる窒素含有化合物-ホウ酸塩 0.001～5重量%を配合してなるポリオキシメチレン組成物。

【請求項2】 (b) 窒素含有化合物-ホウ酸塩を構成する窒素含有化合物が、シアナミド系化合物、尿素系化合物、ヒドラジド化合物から選ばれた1種以上である請求項1記載のポリオキシメチレン組成物。

【請求項3】 (b) 窒素含有化合物-ホウ酸塩を構成する窒素含有化合物が、メラミン、メラム、メレム、ジシアンジアミド、グアニル尿素、アラントイン、コハク酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、スベリン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、ドデカンジオヒドラジドから選ばれた1種以上である請求項2記載のポリオキシメチレン組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、組成物成形体からのしみ出しが防止され、且つ熱安定性、特に成形時の金型付着物の発生が改善されたポリオキシメチレン組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 ポリオキシメチレンは、ホルムアルデヒド、又はその環状オリゴマーであるトリオキサン、又はトリオキサンと環状エーテル・環状ホルマール等のコモノマーから重合され、末端が安定化処理され、且つ酸化防止剤及びその他の熱安定剤が添加されて分解の防止が図られている。ポリオキシメチレンに添加される酸化防止剤としては、立体障害性フェノール化合物又は立体障害性アミン化合物が、その他の熱安定剤としては、ウラシル類、グアナミン類、グアニジン及びその誘導体、尿素及びその誘導体、ラクタム、アミド化合物、ヒドラジド化合物、アミジン化合物等、種々の窒素含有化合物が提案されている。これらの配合されたポリオキシメチレン組成物は成形の際、成形機のシリンダーの中で熱や酸素の影響を受けて、ホルムアルデヒド臭を発生し易くなり、労働（衛生）環境を悪化させたり、また長時間にわたり成形を行うと金型面内に微粉状物、タール状物（MD）が付着して成形品外観の悪化を招く等、成形加工上の欠点を有し、必ずしも満足な結果は得られていなかった。また、ポリオキシメチレン成形体から熱安定剤がしみ出すことにより、電気・電子機器の接点を汚染することで機器の作動不良を生じるなどの問題があり、根本的な解決が望まれていた。

## 【0003】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、上記の如き問題を解決すべく、窒素含有化合物のポリオキシメチレン成形体からのしみ出しについて詳細な検討を行った結果、ホウ酸が種々の窒素含有化合物と塩を形成し、昇華性をなくすが、窒素含有化合物本来の性能は損なわないことを見出し、本発明を完成するに至った。即ち本発明は、ポリオキシメチレンに対して、(a) 立体障害性フェノール系酸化防止剤0.01～5重量%と、(b) シアナミド系化合物、グアナミン系化合物、尿素系化合物、グアニジン系化合物、アミド化合物、ヒドラジド化合物から選ばれた1種以上の窒素含有化合物とホウ酸化合物とからなる窒素含有化合物-ホウ酸塩 0.001～5重量%を配合してなるポリオキシメチレン組成物である。

## 【0004】

【発明の実施の形態】 以下本発明についての詳細な説明を行う。本発明に用いるポリオキシメチレンとは、オキシメチレン基（ $-\text{CH}_2\text{O}-$ ）を主たる構成単位とする高分子化合物で、ポリオキシメチレンホモポリマー、オキシメチレン基以外に他の構成単位を少量含有するコポリマー、ターポリマー、ブロックコポリマーの何れにてもよく、又、分子が線状のみならず分岐、架橋構造を有するものであってもよい。又、その重合度等に関しても特に制限はない。

【0005】 次に本発明において使用される(a) 立体障害性フェノール系酸化防止剤としては、2,2'-メチレンビス（4-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、1,6-ヘキサンジオールビス（3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート）、ベンタエリスリトールテトラキス（3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート）、トリエチレングリコールビス（3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート）、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）ベンゼン、n-オクタデシル-3-（4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル）プロピオネート、4,4'-メチレンビス（2,6-ジ-tert-ブチルフェノール）、4,4'-ブチリデンビス（6-tert-ブチル-3-メチルフェノール）、ジステアリル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、2-tert-ブチル-6-（3-tert-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシベンジル）-4-メチルフェニルアクリレート、N,N'-ヘキサメチレンビス（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナマミド）が挙げられる。本発明において添加配合される(a) 立体障害性フェノール系酸化防止剤の量は、ポリオキシメチレンに対して0.01～5重量%、好ましくは0.05～0.5重量%である。この添加量が、過小の場合は充分なる効果が得られず、また過大の場合には、熱安定性の効果が飽和に達し、むしろ変色傾向が生じ好ましくない。

【0006】本発明で使用される(b) 窒素含有化合物-ホウ酸塩を構成する窒素含有化合物とは、シアナミド系化合物、グアニミン系化合物、尿素系化合物、グアニジン系化合物、アミド化合物、ヒドラジド化合物から選ばれた1種以上である。具体的には、シアナミド、メラミン、メラム、メレム、メロン、ジシアンジアミド、n-ブチルジシアンジアミド、n-ペンチルジシアンジアミド、アンメリド、アンメリン等のシアナミド系化合物、アセトグアニミン、アジボグアニミン、ベンゾグアニミン、フタログアニミン等のグアニミン系化合物、尿素、ピウレット、トリウレット、グアニル尿素、メチレンビスグアニル尿素、アラントイン、尿酸、N,N'-ジフェニル尿素、3-ヒドロキシフェニル尿素、1,3-ビス(3-ヒドロキシフェニル)尿素等の尿素系化合物、グアニジン、1,6-ジグアニジノヘキサン、ビグアニド、1-n-ブチルビグアニド、1-o-トリルビグアニド、アミノグアニジン、メトホルミン、N,N'-ジ-o-トリルグアニジン、N,N'-ジフェニルグアニジン、クレアチニン等のグアニジン系化合物、オキサミド、マロンアミド、スクシンアミド、グルタルアミド、アジボアミド、没食子酸アミド、ピセタム、ピラジナミド、グリカルピラミド等のアミド化合物、カルボヒドラジド、シュウ酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、スベリン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、ドデカンジオヒドラジド、ベンゾヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、テレフタル酸ジヒドラジド、イミノ酢酸ジヒドラジド等のヒドラジド化合物が挙げられる。これらの窒素含有化合物の中でも好ましいものは、シアナミド系化合物、尿素系化合物、ヒドラジド化合物であり、特に好ましい窒素含有化合物はメラミン、メラム、メレム、ジシアンジアミド、グアニル尿素、アラントイン、コハク酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、スベリン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、ドデカンジオヒドラジドから選ばれた1種以上である。次に、(b) 窒素含有化合物-ホウ酸塩を構成するホウ酸化合物としては、オルトホウ酸、メタホウ酸、四ホウ酸等のホウ酸類、三酸化二ホウ素等の酸化ホウ素類が例示される。

【0007】本発明に使用される(b) 窒素含有化合物-ホウ酸塩は、公知の方法で製造することができる。一般的には、これらの塩は水溶液中で容易に製造でき、その溶液から晶析できる。例えば、メラミン等の窒素含有化合物の水溶液と三酸化二ホウ素もしくはホウ酸類の水溶液とから容易に製造できる。メラミン及びホウ酸化合物の水に対する溶解度はあまり高くないため、熱水または沸騰水中に反応原料を溶かすのが好ましい。この反応液を冷却すれば、窒素含有化合物-ホウ酸塩が容易に析出し、濾過および乾燥により容易に充分純粋な状態に単離できる。この場合、メラミン等の窒素含有化合物に対す

るホウ酸化合物の割合は、窒素含有化合物1モルに対してホウ酸化合物中のホウ素0.5~10モルの仕込み比率で調製されるが、好ましい比率は1~5モルである。この比率が、過小の場合は未反応の窒素含有化合物が残ってしまい塩として充分なる効果が得られず、また過大の場合には、塩の収率が低下するため、製造効率の悪化を招き好ましくない。この他、窒素含有化合物-ホウ酸塩は、窒素含有化合物とホウ酸化合物の両者を一度に水以外の極性溶媒に添加し均一に混合する方法、一方を極性溶媒に溶解させ他方をそのまま徐々にこの溶液に添加する方法、両者を予め別々に溶媒に溶解させた後それぞれの溶液を混合する方法、ポリエチレン等のビニル重合体に両者を添加し二軸押出機等で熔融混練する方法等により製造することができる。本発明において添加配合される(b) 特定の窒素含有化合物-ホウ酸塩の量は、ポリオキシメチレンに対して0.001~5重量%、好ましくは0.01~1重量%である。この添加量が、過小の場合は充分なる効果が得られず、また過大の場合には、熱安定性の効果が飽和に達し、むしろ材料自体の靱性を低下させ、成形体の衝撃特性等の悪化を招き好ましくない。

【0008】本発明の組成物に配合される(a) 立体障害性フェノール系酸化防止剤、(b) 窒素含有化合物-ホウ酸塩は、ポリマーの重合段階におけるモノマーに添加されても良いし、ポリマーの安定化工程で添加されても良い。又、本発明のポリオキシメチレン組成物には、必須ではないが、更にその目的に応じ、本願の(b) 窒素含有化合物-ホウ酸塩以外の有機、無機の金属含有化合物及び/又はポリアクリルアミドを含むポリアミド、メラミン樹脂、尿素樹脂等のその繰り返し構造の中に窒素を含有する高分子重合体から選ばれた一種以上を配合し得る。本発明に用いるポリオキシメチレン組成物には、更に公知の各種添加剤を配合し得る。例えば、各種の着色剤、離型剤、核剤、帯電防止剤、その他の界面活性剤、各種ポリマー等である。また、本発明の目的とする成形品の性能を大幅に低下させない範囲内であるならば、公知の無機、有機、金属等の繊維状、板状、粉粒状等の充填剤を1種または2種以上複合させて配合することも可能である。このような無機充填剤の例としては、ガラス繊維、チタン酸カリウム繊維、ガラスビーズ、タルク、マイカ、白マイカ、ウォラストナイト、炭酸カルシウム等が挙げられるが、何らこれらに限定されるものではない。又、本発明のポリオキシメチレン成形品の調製は、従来の樹脂成形品調製法として一般に用いられる公知の方法により容易に調製される。例えば、各成分を混合後、一軸または、二軸の押出機により、練り込み押出してペレット調製し、そのペレットを所定量混合(希釈)して成形に供し、成形後に目的組成の成形品を得る方法等、何れも使用できる。又、かかる成形品に用いられる組成物の調製において、基体であるポリオキシメチレンの一部または全部を粉碎し、これをその他の成分を混合

試料ポリオキシメチレン組成物を、射出成形機（東芝機械（株）製；IS80EPN）を用いて、シリンダー温度190℃にて寸法50×70×3（mm）の成形品を成形し、80℃、95%RHの湿潤条件下で1時間、次に140℃、乾燥条件下で1時間処理した後の成形品表面を自視で観察し、添加剤のしみ出し状態を下記5段階で評価した。

し、添加剤のしみ出し状態を下記 5 段階で評価した。

1) 成形品からの添加剤しみ出し量

2) 熱安定性 (加熱重量減少率)

(成形条件)

射出成形機：東芝 I S30E P N (東芝機械(株)製)

シリンダー温度： 210℃

射出压力:  $750 \text{ kg/cm}^2$ 

射出時間：4 sec

冷却時間：3 sec

金型温度：30℃

### 实施例 1~6

ポリオキシメチレン共重合体 (ポリプラスチック)

(株)製、商品名「ジュラコン」)に、表1に示す(a)立体障害性フェノール系酸化防止剤、(b)窒素含有化合物-ホウ酸塩を表1に示す割合で添加混合し、押出機にてペレット状の組成物を得て、上記評価を行った。結果を表1に示す。

また、比較のため、表1に示すように、(a) 立体障害性フェノール系酸化防止剤と、本発明の窒素含有化合物-ホウ酸塩以外の化合物を配合した場合について、実施例1～6と同様にしてペレット状の組成物を調製し、上記評価を行った。結果を表1に示す。

[0 0 1 0]

【表 1】

比較例 1 ~ 4

	実 施 例						比 較 例			
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
ヒンダードフェノール系酸化防止剤（注-1） （重量%）	a-1 0.5	a-1 0.5	a-1 0.5	a-1 0.5	a-1 0.5	a-2 0.5	a-1 0.5	a-1 0.5	a-1 0.5	a-1 0.5
窒素含有化合物-ホウ酸塩 （注-2） （重量%）	b-1 0.03	b-1 0.30	b-1 1.00	b-2 0.30	b-3 0.30	b-1 0.30	—	—	—	—
窒素含有化合物（注-3） （重量%）	—	—	—	—	—	—	c-1 0.3	c-2 0.3	c-3 0.3	—
ホウ酸化合物（注-4） （重量%）	—	—	—	—	—	—	—	—	—	d-1 0.3
成形品外観 （添加剤しみ出し）	A	A	A	A	A	A	D	E	C	A
加熱重量減少率 （ppm/min）	90	70	60	120	90	65	80	340	100	—
成形性（金型付着物）	B	B	A	B	B	B	D	E	D	E

\* 測定時に分解が激しく起こったため、測定不能。

【0011】注-1) 立体障害性フェノール系酸化防止 50 剤

a-1; ペンタエリスリトールテトラキス〔3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕

a-2; トリエチレングリコールビス〔3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕

注-2) 窒素含有化合物-ホウ酸塩

b-1; メラミン-ホウ酸塩

オルトホウ酸 (248 g) を 90℃ の水 (1500ml) に溶解させる。これとは別に、メラミン (126 g) を 90℃ の水 (4000ml) に溶解させる。攪拌しながら、このメラミン水溶液をオルトホウ酸水溶液に注ぎ、両水溶液を混合した。混合溶液を一晩放冷し、塩を析出させた後、濾過及び熱水にて 3 回洗浄し、105℃ の真空乾燥機中で一晩乾燥させて、メラミン-ホウ酸塩を得た。尚、収量は 196 g であった。

b-2; ジシアンジアミド-ホウ酸塩

メラミンの代わりにジシアンジアミド (126 g) を 90℃ の水 (1500ml) に溶解させた水溶液を用いる以外は、メラミン-ホウ酸塩の場合と同じ条件でジシアンジアミド 20

-ホウ酸塩を得た。尚、収量は 205 g であった。

b-3; アジピン酸ジヒドラジド-ホウ酸塩

メラミンの代わりにアジピン酸ジヒドラジド (174 g) を 90℃ の水 (1500ml) に溶解させた水溶液を用いる以外は、メラミン-ホウ酸塩の場合と同じ条件でジシアンジアミド-ホウ酸塩を得た。尚、収量は 223 g であった。

注-3) 窒素含有化合物

c-1; メラミン

c-2; ジシアンジアミド

c-3; アジピン酸ジヒドラジド

注-4) ホウ酸化合物

d-1; オルトホウ酸

【0012】

【発明の効果】以上の説明及び実施例にて明らかな如く、本発明によれば、ポリオキシメチレンの熱安定性を保持したまま、成形体よりの添加剤しみ出しが著しく改善され、長時間の連続成形に対しても金型の汚れが少なく、成形加工性に優れた樹脂組成物を得ることができる。